

## 明 細 書

## プラズマ発生電極及びプラズマ反応器

## 技術分野

- [0001] 本発明は、プラズマ発生電極及びプラズマ反応器に関する。さらに詳しくは、均一かつ安定なプラズマを発生させることが可能であるとともに、耐熱性に優れたプラズマ発生電極及びプラズマ反応器に関する。

## 背景技術

- [0002] 二枚の電極間に誘電体を配置し高電圧の交流、あるいは周期パルス電圧をかけることにより、無声放電が発生し、これによりできるプラズマ場では活性種、ラジカル、イオンが生成され、気体の反応、分解を促進することが知られており、これをエンジン排気ガスや各種の焼却炉排気ガスに含まれる有害成分の除去に利用できることが知られている。
- [0003] 例えば、エンジン排気ガスや各種の焼却炉排気ガスを、プラズマ場内を通過させることによって、このエンジン排気ガスや各種の焼却炉排気ガス中に含まれる、例えば、 $\text{NO}_x$ 、カーボン微粒子、HC、CO等进行处理する、プラズマ反応器等が開示されている(例えば、特開2001-164925号公報参照)。

## 発明の開示

- [0004] しかしながら、プラズマをできるかぎり低電力で安定的に均一に発生させる構造を採ろうとすると、プラズマ発生電極を構成する各電極(単位電極)間の距離を小さくする必要があり、部品点数が多くなるとともに組み付けが煩雑となり生産性が低いという問題があった。また、排ガスがプラズマ発生電極を通過するときの圧力損失を小さくしようとする、上記単位電極自体を薄くする必要があるが、薄くした単位電極は変形しやすいため単位電極の弛み等により単位電極間の距離が部分的に異なり、全体的に一定とならないため、プラズマが不均一になるという問題があった。さらに、プラズマ発生電極に熱応力が加わったときには、熱応力によりプラズマ発生電極が破損することがあるという問題もあった。
- [0005] 本発明は、上述した問題に鑑みてなされたものであり、生産性が高く、均一かつ安

定なプラズマを発生させることが可能であるとともに、耐熱性に優れたプラズマ発生電極及びプラズマ反応器を提供する。

[0006] 上述の目的を達成するため、本発明は、以下のプラズマ発生電極及びプラズマ反応器を提供するものである。

[0007] [1] 少なくとも一対の単位電極が所定間隔を隔てて配設されてなり、これらの単位電極間に電圧を印加することによってプラズマを発生させることが可能なプラズマ発生電極であって、前記一対の単位電極のそれぞれが、誘電体となる板状のセラミック体と、前記セラミック体の内部に配設された導電膜から形成されるとともに、それぞれの一の表面に、所定パターンで配設された所定厚さの複数の突条を有し、前記一対の単位電極のうち的一方の単位電極(下側単位電極)の、前記一の表面及びそこに配設された前記突条の表面と、他方の単位電極(上側単位電極)の裏面とによって、前記突条の配設方向の両端が開放された複数の空間を形成した状態で、前記一対の単位電極(上側単位電極及び下側単位電極)が、前記突条の厚さに相当する間隔を隔てて階層的に積層されて、一つの基本ユニットを構成し、さらに前記基本ユニットの複数の、階層的に積層されて、前記突条の厚さに相当する間隔を隔てるとともに、前記単位電極及び前記空間が立体的に配列された電極ユニットを構成し、前記電極ユニットを構成する前記単位電極間に電圧を印加することによって、立体的に配列された前記空間内にプラズマを発生させることが可能なプラズマ発生電極。

[0008] [2] 前記単位電極及び前記突条の配設方向の両端が開放された前記複数の空間が、前記単位電極の外形に切断代を加えた形状の原単位電極の一の表面側に、その外形が前記原単位電極とほぼ同一であるとともに厚さが前記突条と同一で、かつ前記突条の配設方向と平行な一边が前記突条の長さと同じ又は長く、前記突条の配設方向と垂直な一边が前記突条の配設空間と同一の形状の複数の貫通孔が形成された板状の突条形成用枠体を配設した状態で、前記原単位電極及び前記突条形成用枠体を、前記空間の前記両端となる位置で、前記原単位電極の一の表面に対しほぼ垂直な平面で切断することによって形成されてなる前記[1]に記載のプラズマ発生電極。

[0009] [3] 前記基本ユニットが、その上面の前記突条の配設領域以外の領域から前記上

側単位電極及び前記下側単位電極に配設された前記導電膜のいずれかの少なくとも一部にそれぞれ接触した状態で上下方向に貫通する第一の導通用貫通孔及び第二の導通用貫通孔を有してなり、前記第一の導通用貫通孔及び前記第二の導通用貫通孔、並びに前記導電膜のそれぞれを経由して、前記基本ユニットの前記上面から下面までの電氣的な導通が可能である前記[1]又は[2]に記載のプラズマ発生電極。

- [0010] [4] 前記基本ユニットが、前記第一の導通用貫通孔及び前記第二の導通用貫通孔のそれぞれの内壁に配設された導電膜(第一の貫通孔導電膜及び第二の貫通孔導電膜)を有してなり、前記第一の貫通孔導電膜及び前記第二の貫通孔導電膜と、前記上側単位電極及び前記下側単位電極に配設された前記導電膜とがそれぞれ接触することによって、前記基本ユニットの前記上面から下面までの電氣的な導通を可能としている前記[3]に記載のプラズマ発生電極。
- [0011] [5] 前記基本ユニットを構成する前記上側単位電極及び前記下側単位電極に配設された前記導電膜が、前記基本ユニットの、前記突条の配設方向と垂直な方向の両端部までそれぞれ延設されるとともに、前記基本ユニットが、前記両端部のそれぞれの側の端面に配設された導電膜(第一の端面導電膜及び第二の端面導電膜)を有してなり、前記第一の端面導電膜及び前記第二の端面導電膜と、前記上側単位電極及び前記下側単位電極に配設された前記導電膜とがそれぞれ接触することによって、前記基本ユニットの前記上面から下面までの電氣的な導通を可能としている前記[1]又は[2]に記載のプラズマ発生電極。
- [0012] [6] 開口部割合が、20%以上である前記[1]〜[5]のいずれかに記載のプラズマ発生電極。
- [0013] [7] 前記単位電極の厚さが、前記突条の厚さに相当する間隔の0.1倍以上、5倍以下である前記[1]〜[6]のいずれかに記載のプラズマ発生電極。
- [0014] [8] 前記突条の幅が、前記突条の厚さに相当する間隔の0.1倍以上、5倍以下である前記[1]〜[7]のいずれかに記載のプラズマ発生電極。
- [0015] [9] 隣り合う前記突条間の距離が、前記突条の厚さに相当する間隔の0.2倍以上、20倍以下である前記[1]〜[8]のいずれかに記載のプラズマ発生電極。

[0016] [10] 前記[1]～[9]のいずれかに記載のプラズマ発生電極を備えてなり、前記プラズマ発生電極(電極ユニット)を構成する複数の前記単位電極間に立体的に配列された前記空間内に所定の成分を含有するガスが導入されたときに、前記空間内に発生させたプラズマにより前記ガス中の前記所定の成分を反応させることが可能なプラズマ反応器。

[0017] このように、本発明のプラズマ発生電極によれば、一对の単位電極(上側単位電極及び下側単位電極)のそれぞれが、誘電体となる板状のセラミック体と、前記セラミック体の内部に配設された導電膜から形成されるため、均一かつ安定なプラズマを発生させることが可能となる。また、一对の単位電極により構成される基本ユニットの複数の、階層的に積層されて電極ユニットを構成し、それをプラズマ発生電極としたため、熱応力が発生しても基本ユニット間で歪みを緩和することができ、耐熱性に優れたプラズマ発生電極となる。さらに、各単位電極間に所定パターンで突条が配設されたため、各単位電極が突条により支えられることにより弛み等が小さくなり、各単位電極の平面形状が維持されることにより単位電極間の距離が全体的に(全面に渡って)一定となり、プラズマが均一となる。さらに、各単位電極間に突条が配設されているので、突条と単位電極とが接触する部分(突条角部)で発生した沿面放電が各突条間に形成された空間を広がり、低いエネルギー注入で、各単位電極間の均一なバリア放電に移行可能となる。そして、本実施の形態のプラズマ発生電極は、基本ユニットを予め作製しておき、それを積層させて作製することができるため、部品の組み付けも煩雑とならず生産性を向上させることができる。

[0018] さらに、本発明のプラズマ反応器によれば、このようなプラズマ発生電極を有するプラズマ反応器としたため、生産性に優れ、均一かつ安定なプラズマを発生させることが可能であるとともに、耐熱性に優れたものとすることができる。

#### 図面の簡単な説明

[0019] [図1(a)]図1(a)は、本発明のプラズマ発生電極の一の実施の形態を構成する基本ユニットを模式的に示すものであり、突条の配設方向に垂直な平面で切断した断面図である。

[図1(b)]図1(b)は、図1(a)に示す基本ユニットの斜視図である。

[図2(a)]図2(a)は、本発明のプラズマ発生電極の一の実施の形態を構成する単位電極を模式的に示すものであり、突条の配設方向に垂直な平面で切断した断面図である。

[図2(b)]図2(b)は、図2(a)に示す単位電極の斜視図である。

[図2(c)]図2(c)は、図2(a)に示す単位電極を構成する導電膜を示す平面図である。

[図3]図3は、本発明のプラズマ発生電極を模式的に示す斜視図である。

[図4]図4は、本発明のプラズマ発生電極の一の実施の形態を構成する基本ユニットを模式的に示すものであり、突条の配設方向に垂直な平面で切断した断面図である。

[図5(a)]図5(a)は、本発明のプラズマ発生電極の一の実施の形態を構成する基本ユニットを模式的に示すものであり、基本ユニットを単位電極に対して平行で突条に対して垂直な方向からみた側面図である。

[図5(b)]図5(b)は、図5(a)のA-A'断面図である。

[図6]図6は、本実施の形態のプラズマ発生電極を突条の配設方向に垂直な平面で切断したときの断面図である。

[図7]図7は、本発明のプラズマ発生電極の一の実施の形態を製造する過程を模式的に示した斜視図である。

[図8]図8は、本発明のプラズマ発生電極の一の実施の形態を構成する突条配設セラミック体を模式的に示した斜視図である。

[図9]図9は、本発明のプラズマ発生電極の一の実施の形態を構成する導電膜配設セラミック体を模式的に示した斜視図である。

[図10(a)]図10(a)は、本発明のプラズマ反応器の一の実施の形態を模式的に示すものであり、被処理流体が通過する方向を含み単位電極に垂直な平面で切断した断面図である。

[図10(b)]図10(b)は、図10(a)のB-B'断面図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

[0020] 以下、図面を参照して、本発明のプラズマ発生電極及びプラズマ反応器の実施の形態について詳細に説明するが、本発明は、これに限定されて解釈されるものでは

なく、本発明の範囲を逸脱しない限りにおいて、当業者の知識に基づいて、種々の変更、修正、改良を加え得るものである。

- [0021] 図1(a)、図1(b)は、本発明のプラズマ発生電極の一の実施の形態を構成する基本ユニットを模式的に示すものであり、図1(a)は、突条の配設方向に垂直な平面で切断した断面図であり、図1(b)は、斜視図である。図2(a)、図2(b)、図2(c)は、本発明のプラズマ発生電極の一の実施の形態を構成する単位電極を模式的に示すものであり、図2(a)は、突条の配設方向に垂直な平面で切断した断面図であり、図2(b)は、斜視図であり、図2(c)は単位電極を構成する導電膜を示す平面図である。図3は、本発明のプラズマ発生電極を模式的に示す斜視図である。
- [0022] 本実施の形態のプラズマ発生電極100は、図3に示すように、一対の単位電極2(図2(a)、図2(b)参照)から構成される基本ユニット1(図1(a)、図1(b)参照)が階層的に3層積層されることにより構成されている。これにより、プラズマ発生電極100は、三対の単位電極2(図2(a)、図2(b)参照)が所定間隔(突条13の厚さに相当する間隔)を隔てて配設されてなり、これらの単位電極2(図2(a)、図2(b)参照)間に電圧を印加することによってプラズマを発生させることが可能となる。
- [0023] 図3に示すプラズマ発生電極100を構成する基本ユニット1は、図1(a)、図1(b)に示すように、一対の単位電極2(上側単位電極2a及び下側単位電極2b)が突条13の厚さに相当する間隔を隔てて階層的に積層されて構成されている。一対の単位電極2のそれぞれは、図2(a)、図2(b)に示すように、誘電体となる板状のセラミック体19と、セラミック体19の内部に配設された導電膜12から形成されるとともに、それぞれの一の表面(単位電極の一の表面)3に、所定パターンで配設された所定厚さ(突条の厚さ)Hの複数の突条13を有する。ここで、「所定パターン」とは、それぞれの突条13が、互いに略等間隔でかつ略平行になるように並んでいる状態をいう。そして、図1(a)、図1(b)に示すように、一対の単位電極2のうち的一方の単位電極(下側単位電極)2bの、一の表面(単位電極の一の表面)3及びそこに配設された突条13の表面(突条の表面)14と、他方の単位電極(上側単位電極)2aの裏面(単位電極の裏面)4とによって、突条13の配設方向(突条の配設方向)Dの両端が開放された複数の空間Vを形成した状態で、一対の単位電極(上側単位電極2a及び下側単位電極

2b) 2が、突条の厚さHに相当する間隔を隔てて階層的に積層されて、一つの基本ユニット1を構成している。突条13は、上側単位電極2aと下側単位電極2bとの間に形成される空間を複数の空間Vに仕切る壁の役割を果たし、さらに、突条13により上側単位電極2a及び下側単位電極2bが支えられて各単位電極が変形し難くなっている。

[0024] そして、本実施の形態のプラズマ発生電極100は、図3に示すように基本ユニット1の複数(図3においては3つ)が、階層的に積層されて、突条の厚さHに相当する間隔を隔てるとともに、単位電極2及び空間Vが立体的に配列された電極ユニット5からなり、電極ユニット5を構成する単位電極2間に電圧を印加することによって、立体的に配列された空間V内にプラズマを発生させることができる。

[0025] このように、一対の単位電極(上側単位電極及び下側単位電極)のそれぞれが誘電体となる板状のセラミック体と、前記セラミック体の内部に配設された導電膜から形成されるため、均一かつ安定なプラズマを発生させることが可能なプラズマ発生電極となる。また、一対の単位電極により構成される基本ユニットの複数が、階層的に積層されて電極ユニットを構成し、それをプラズマ発生電極としたため、熱応力が発生しても基本ユニット間で歪みを緩和することができ、耐熱性に優れたプラズマ発生電極となる。

[0026] さらに、各単位電極間に所定パターンで突条が配設されたため、各単位電極が突条により支えられることにより弛み等の変形が小さくなり、板状の各単位電極がその平面形状を維持することにより、隣り合う単位電極間の距離が全面に渡ってほぼ一定となり、プラズマがより均一になる。つまり、突条が各単位電極を支える支持柱の役割を果たすことになる。さらに、各単位電極間に突条が配設されているので、突条角部で発生した単位電極表面付近に広がる沿面放電が、各突条間に形成された空間を広がり、低いエネルギー注入で、各単位電極間の均一なバリア放電に移行可能となる。そして、本実施の形態のプラズマ発生電極は、基本ユニットを予め作製しておき、それを積層させて作製することができるため、部品の組み付けも煩雑とならず生産性を向上させることができる。

[0027] 図1に示す、単位電極2を構成する導電膜12の厚さとしては、プラズマ発生電極の

小型化、及び排ガス等処理する場合に一对の単位電極2間を通過させる被処理流体の抵抗を低減させる等の理由から、0.001〜0.1mmであることが好ましく、さらに、0.01〜0.05mmであることが好ましい。

[0028] また、本実施の形態に用いられる導電膜12は、導電性に優れた金属を主成分とすることが好ましく、例えば、導電膜12の主成分としては、タングステン、モリブデン、マンガン、クロム、チタン、ジルコニウム、ニッケル、鉄、銀、銅、白金、及びパラジウムからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属を好適例として挙げることができる。なお、本実施の形態において、主成分とは、成分の60質量%以上を占めるものをいう。なお、導電膜12が、上述した群のうち二種類以上の金属を主成分として含む場合には、それら金属の総和が、成分の60質量%以上を占めるものとする。

[0029] 図2に示す単位電極2において、導電膜12は、テープ状のセラミック成形体11に塗工されて配設されたものであることが好ましく、具体的な塗工の方法としては、例えば、スクリーン印刷、カレンダーロール、スプレー、静電塗装、ディップ、ナイフコート、化学蒸着、又は物理蒸着等を好適例として挙げることができる。このような方法によれば、塗工後の表面の平滑性に優れ、かつ厚さの薄い導電膜12を容易に形成することができる。

[0030] 導電膜12をテープ状のセラミック成形体11に塗工する際には、導電膜12の主成分として挙げた金属の粉末と、有機バインダと、テルピネオール等の溶剤とを混合して導体ペーストを形成し、上述した方法でテープ状のセラミック成形体11に塗工することで形成することができる。また、テープ状のセラミック成形体11との密着性及び焼結性を向上させるべく、必要に応じて上述した導体ペーストに添加剤を加えてもよい。

[0031] 導電膜12の金属成分にセラミック体19と同じ成分を添加することにより、導電膜12とセラミック体19との密着性を良くすることが可能となる。また、金属成分に添加するセラミック体成分にガラス成分を加えることもできる。ガラス成分の添加により、導電膜12の焼結性を向上し、密着性に加え緻密性が向上する。金属成分以外のセラミック体19の成分及び／又はガラス成分の総和は、30質量%以下が好ましい。30質量%を超えると、抵抗値が下がり、導電膜12としての機能が得られないことがある。



- [0032] また、単位電極2を構成する板状のセラミック体19(テープ状のセラミック成形体11)は、上述したように誘電体としての機能を有するものであり、導電膜12が板状のセラミック体19の内部に配設された状態で用いられることにより、導電膜12単独で放電を行う場合と比較して、スパーク等の片寄った放電を減少させ、小さな放電を複数の箇所で見せさせることが可能となる。このような複数の小さな放電は、スパーク等の放電に比して流れる電流が少ないために、消費電力を削減することができ、さらに、誘電体が存在することにより、単位電極2間に流れる電流が制限されて、温度上昇を伴わない消費エネルギーの少ないノンサーマルプラズマを発生させることができる。
- [0033] 基本ユニット1を構成する単位電極2のうちの少なくとも一方が、誘電体となる板状のセラミック体19と、板状のセラミック体19の内部に配設された、図2(c)に示すその膜厚方向に貫通した膜厚方向に垂直な方向の平面で切断した断面の形状が一部に円弧を含む形状の導電膜貫通孔12aが複数形成された導電膜12とを有してなることが好ましい。導電膜貫通孔12aの断面形状は、円弧を含まなくてもよい。
- [0034] このように、導電膜12に、複数の導電膜貫通孔12aを形成すると、さらに均一な放電を、低電圧で得ることができるため、好ましい。
- [0035] 上述した導電膜貫通孔12aの大きさについては、特に限定されることはないが、例えば、それぞれの導電膜貫通孔12aの直径が0.5〜10mmであることが好ましい。このように構成することによって、導電膜貫通孔12aの外周上での電界集中が、放電に適した条件となり、一对の単位電極2間に印加する電圧がさほど高くなくとも放電を良好に開始させることができる。導電膜貫通孔12aの直径が0.5mm未満であると、導電膜貫通孔12aの大きさが小さくなり過ぎて、導電膜貫通孔12aの外周上に生ずる放電が、上述した点を起点とした局所的な放電と似た状態となり、不均一なプラズマが発生する恐れがある。また、導電膜貫通孔12aの直径が10mmを超えると、導電膜貫通孔12aの内部には放電が生じにくいいため、一对の単位電極2間に生じるプラズマの密度が低下する恐れがある。
- [0036] また、本実施の形態においては、導電膜貫通孔12aが規則的に配列されることが好ましく、隣接するそれぞれの中心間の距離は、導電膜貫通孔12aの直径に応じて、均一かつ高密度なプラズマを発生させることができるような長さとなるように適宜決

定されていることが好ましく、例えば、特に限定されることはないが、隣接するそれぞれの中心間の距離が、1〜20mmであることが好ましい。

- [0037] また、この導電膜貫通孔12aは、単位面積当りの導電膜貫通孔12aの外周の長さが長くなるように形成されていることが好ましい。このように構成することによって、単位面積当りに電界不均一な領域の長さ、即ち、プラズマの発生起点となる外周の長さを長くすることができ、単位面積当りに多くの放電を起こさせて高密度のプラズマを発生させることができる。具体的な単位面積当りの導電膜貫通孔12aの外周の長さ( $\text{mm}/(\text{mm})^2$ )としては、発生させるプラズマの強度等によって適宜設定することができるが、例えば、自動車の排気ガスを処理する場合には、 $0.05\sim1.7\text{mm}/(\text{mm})^2$ であることが好ましい。単位面積当りの導電膜貫通孔12aの外周の長さが0.05より小さいと局所的な放電が起こり、安定な放電空間が得にくくなることがある。1.7より大きいと、導電膜の抵抗値が高くなり放電効率が低下することがある。
- [0038] また、本実施の形態においては、導電膜貫通孔12aを持つ導電膜の単位面積当りの面積は $0.1\sim0.98(\text{mm})^2/(\text{mm})^2$ であることが、好ましい。0.1より小さいと誘電体電極の静電容量が小さすぎて、排ガス浄化に必要な放電を得ることが難しくなることがある。0.98より大きいと、導電膜貫通孔による均一な放電効果が得にくくなり、局所的な放電が起こりやすくなることがある。
- [0039] 板状のセラミック体19(テープ状のセラミック成形体11)は、誘電率の高い材料を主成分とすることが好ましく、例えば、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化珪素、コージェライト、ムライト、チタン-バリウム系酸化物、マグネシウム-カルシウム-チタン系酸化物、バリウム-チタン-亜鉛系酸化物、窒化珪素、窒化アルミニウム等を好適に用いることができる。耐熱衝撃性に優れた材料を主成分とすることによって、プラズマ発生電極を高温条件下においても運用することが可能となる。
- [0040] 例えば、酸化アルミニウム( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )にガラス成分を添加した低温焼成基板材料(LTCC)に導体として銅メタライズを用いることができる。銅メタライズを用いるため、抵抗が低く、放電効率の高い電極が造られるため、電極の大きさが小さくできる。そして、熱応力を回避した設計が可能となり、強度が低い問題が解消される。また、チタン酸バリウム、マグネシウム-カルシウム-チタン系酸化物、バリウム-チタン-亜鉛系酸化

物等の誘電率の高い材料で電極を造る場合、放電効率が高いため、電極の大きさを小さくできるため、熱膨張が高いことによる熱応力の発生を、小さくできる構造体設計が可能である。

- [0041] また、板状のセラミック体19をテープ状のセラミック成形体11で形成するときのテープ状のセラミック成形体11の厚さについては、特に限定されることはないが、0.1〜3mmであることが好ましい。テープ状のセラミック成形体11の厚さが、0.1mm未満であると、隣接する一对の単位電極2間の電気絶縁性を確保することができないことがある。また、テープ状のセラミック成形体11の厚さが3mmを超えると、誘電体として必要とされる厚さを超えて省スペース化の妨げになることがある。
- [0042] テープ状のセラミック成形体11は、セラミック基板用のセラミックグリーンシートを好適に用いることができる。このセラミックグリーンシートは、グリーンシート製作用のスラリー又はペーストを、ドクターブレード法、カレンダー法、印刷法、リバースロールコータ法等の従来公知の手法に従って、所定の厚さとなるように成形して形成することができる。このようにして形成されたセラミックグリーンシートは、切断、切削、打ち抜き、連通孔の形成等の加工を施したり、複数枚のグリーンシートを積層した状態で熱圧着等によって一体的な積層物として用いてもよい。
- [0043] 上述したグリーンシート製作用のスラリー又はペーストは、所定のセラミック粉末に適当なバインダ、焼結助剤、可塑剤、分散剤、有機溶媒等を配合して調製したものを好適に用いることができ、例えば、このセラミック粉末としては、アルミナ、ムライト、コーージェライト、窒化珪素、窒化アルミニウム、セラミックガラス、ガラス等の粉末を好適例として挙げることができる。また、焼結助剤としては、アルミナの場合は、酸化ケイ素、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム等を好適例として挙げることができる。なお、焼結助剤は、セラミック粉末100質量部に対して、3〜10質量部加えることが好ましい。可塑剤、分散剤及び有機溶媒については、従来公知の方法に用いられている可塑剤、分散剤及び有機溶媒を好適に用いることができる。
- [0044] また、板状のセラミック体19(テープ状のセラミック成形体11)の気孔率が、0.1〜35%であることが好ましく、さらに0.1〜10%であることが好ましい。このように構成す

ることによって、板状のセラミック体19(テープ状のセラミック成形体11)を備えた上側単位電極2aと下側単位電極2bとの間に効率よくプラズマを発生させることが可能となり、省エネルギー化を実現することができる。

[0045] 単位電極2は、上述のようにテープ状のセラミック成形体11の表面に導電膜12が配設され、さらにその上から、二枚のテープ状のセラミック成形体11で導電膜12を挟持するようにテープ状のセラミック成形体11を配設して形成されたものであることが好ましい。

[0046] 図1(a)、図1(b)において、単位電極2の一の表面に配設される突条13は、上記板状のセラミック体19と同様の材質であることが好ましい。そして突条の厚さHは0.1〜3mmであることが好ましく、隣り合う突条13間の距離Lは1〜50mmが好ましい。突条13間の距離Lが短いほど、各単位電極2間の平行度が多少悪くても、沿面放電からバリア放電への移行が低いエネルギー注入で可能になる。特に、突条13と単位電極2が同じ誘電率の素材で、基本ユニット1を積層して一体に焼成された場合にエネルギー効率が良くなる。また、突条13の幅Wは0.1〜5mmが好ましい。これにより、空間V内に、より効率的に均一なプラズマを発生させることができるとともに、空間V内に、排ガス等を流入させたときに低抵抗で流動させることができる。

[0047] 図1(a)、図1(b)に示すように、基本ユニット1に電気を導通させるため、基本ユニット1が、その上面(基本ユニットの上面)6の突条の配設領域A以外の領域(突条の配設領域以外の領域)Bから上側単位電極2a及び下側単位電極2bに配設された導電膜12を貫通し、導電膜12に接触した状態で上下方向に貫通する第一の導通用貫通孔15及び第二の導通用貫通孔16(以下、単に、「導通用貫通孔15, 16」ということがある)を有している。第一の導通用貫通孔15及び第二の導通用貫通孔16は、基本ユニット1を構成するそれぞれの単位電極2の導電膜12相互間における導通を確保するためのものであり、導電膜12を覆うセラミック体19を少なくとも貫通する貫通孔である。なお、この導通用貫通孔15, 16は、導電膜12に接触していればよく、セラミック体19とともに導電膜12を貫通する貫通孔であってもよいし、導電膜12を貫通していないものであってもよい。なお、複数の導電膜12に対しての導通を容易に行うためには、導通用貫通孔15, 16は、セラミック体19とともに導電膜12を貫通する貫通

孔であることが好ましい。そして、基本ユニット1は、第一の導通用貫通孔15及び第二の導通用貫通孔16のそれぞれの内壁に配設された導電膜(第一の貫通孔導電膜17及び第二の貫通孔導電膜18)を有し、第一の貫通孔導電膜17及び第二の貫通孔導電膜18と、上側単位電極2a及び下側単位電極2bに配設された導電膜12とがそれぞれ接触することによって、基本ユニットの上面6から基本ユニットの下面7までの電氣的な導通を可能とすることが好ましい。第一の貫通孔導電膜17及び第二の貫通孔導電膜18の材質、厚さ等は、上述の導電膜12と同様であることが好ましい。また、導電膜17及び18には表面に保護膜を設けることが好ましい。そして、その保護膜が、ニッケル-ホウ素、ニッケル-リン、コバルト-ホウ素、コバルト-リン、クロム、鉄、銀、銀-パラジウム、白金、及び金からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属膜であることが好ましい。緻密な金属膜を成膜する方法は、電解メッキ、無電解メッキ、化学蒸着、物理蒸着、熔融メッキ、溶射等から選ぶことができる。

[0048] また、図4に示すように、基本ユニット1を構成する上側単位電極2a及び下側単位電極2bのそれぞれに配設された導電膜12が、基本ユニット1の、突条13の配設方向と垂直な方向(単位電極2上において突条に対して垂直な方向)Pの両端部までそれぞれ延設されるとともに、基本ユニット1が、両端部のそれぞれの側の端面に配設された導電膜(第一の端面導電膜21及び第二の端面導電膜22)を有し、第一の端面導電膜21及び第二の端面導電膜22と、上側単位電極2a及び下側単位電極2bに配設された導電膜12とがそれぞれ接触することによって、基本ユニットの上面6から基本ユニットの下面7までの電氣的な導通を可能とするようにしてもよい。ここで、図4は、本発明のプラズマ発生電極の一の実施の形態を構成する基本ユニットを模式的に示すものであり、突条の配設方向に垂直な平面で切断した断面図である。第一の端面導電膜21及び第二の端面導電膜22の材質、厚さ等は、上述の導電膜12と同様であることが好ましい。また、導電膜21及び22には表面に保護膜を設けることが好ましい。

[0049] また、図5(a)、図5(b)に示すように、上側単位電極2a及び下側単位電極2bのそれぞれに配設された導電膜12の少なくとも一部が、P方向の片側の端部まで延設されるとともに、上側単位電極2aが、基本ユニット1の上記片側の端部に単位電極2a

に対して垂直方向に帯状に延びるように配設された第二の片側端面導電膜24に接続され、下側単位電極2bが、基本ユニット1の上記片側の端部に単位電極2bに対して垂直方向に帯状に延びるように配設された第一の片側端面導電膜23に接続されるように構成し、基本ユニット1の片側の端部だけに通電機構を形成するようにしてもよい。図5(a)に示すように、上側単位電極2aの導電膜12は、第二の片側端面導電膜24に接続され第一の片側端面導電膜23には接続されておらず、下側単位電極2bの導電膜12は、第一の片側端面導電膜23に接続され第二の片側端面導電膜24には接続されていない。第一の片側端面導電膜23及び第二の片側端面導電膜24は、いずれも基本ユニット1の単位電極2に垂直な方向の両端部まで延設され、基本ユニット1を積層したときに、隣接する基本ユニット1のそれぞれ第一の片側端面導電膜23及び第二の片側端面導電膜24に接続されて導電可能とすることが好ましい。ここで、図5は、本発明のプラズマ発生電極の一の実施の形態を構成する基本ユニットを模式的に示すものであり、図5(a)は、基本ユニット1を単位電極2に対して平行で突条に対して垂直な方向からみた側面図であり、図5(b)は図5(a)のA-A'断面図である。

- [0050] 本実施の形態のプラズマ発生電極100は、以下に示す開口部割合が、20%以上であることが好ましく、50%以上であることがさらに好ましい。開口部割合が20%より小さいと、エンジンの排ガスシステムに用いた場合、背圧が高くなり、エンジン性能に影響を及ぼすことがある。ここで、開口部割合とは、プラズマ発生電極を突条の配設方向に垂直な平面で切断したときの断面において、「全空間部の面積」に対する「ガスが流れる空間Vに対応する部分の合計面積」の割合である。「全空間部」とは、図6に示す、プラズマ発生電極100の断面において、空間Vが形成されている領域全体をいい、その領域とは、高さ方向が、プラズマ発生電極100の上端部に位置する単位電極2と下端部に位置する単位電極2との間であり、その幅方向が、単位電極2の両端部に突条13に平行に配設された2つの外枠部25の間である。従って、全空間部の面積は、上記領域の高さ方向の距離Xと幅方向の距離Yとの積となる。また、空間Vに対応する部分の合計面積とは、複数の空間Vに相当する部分の面積を合計した値である。図6は、本実施の形態のプラズマ発生電極100を突条の配設方向に垂

直な平面で切断したときの断面図である。

- [0051] 本実施の形態のプラズマ発生電極100は、図6に示す単位電極2の厚さ $t$ が、突条13の厚さ $H$ に相当する単位電極2間の間隔の0.1倍～5倍であることが好ましく、0.2倍～2倍であることがさらに好ましい。0.1倍より小さいと、単位電極2の厚さが薄いため、絶縁破壊を生じて、均一放電が得られ難いことがある。5倍より大きいと、開口部割合が20%より小さくなり、エンジン性能に影響を及ぼすことがある。
- [0052] 本実施の形態のプラズマ発生電極100は、図6に示す突条13の幅 $W$ が、突条の厚さ $H$ に相当する間隔の0.1倍～5倍であることが好ましく、0.2倍～2倍であることがさらに好ましい。突条の幅 $W$ が0.1倍より小さいと、プラズマ発生電極100の構造体としての強度信頼性が低くなることがある。5倍より大きいと、突条13の静電容量が大きくなり、空間 $V$ に入るエネルギーが小さくなり、効率の高いプラズマが得られなくなる。
- [0053] また、隣り合う突条13間の距離 $L$ が、突条の厚さ $H$ に相当する間隔の0.2倍～20倍であることが好ましく、0.5倍～10倍であることがさらに好ましい。0.2倍より小さいと、開口部割合が小さくなり、エンジンの排ガスシステムに用いた場合、エンジン性能を悪くすることがある。20倍より大きいと、隣り合う突条13同士の間隔が広くなるため、延面放電を効率よくバリア放電に移行することが困難になることがあり、その場合、均一放電を得るためには、多くのエネルギー注入が必要となることがある。
- [0054] 以下、本実施の形態のプラズマ発生電極の製造方法について具体的に説明する。
- [0055] まず、上述したセラミック成形体となるセラミックグリーンシートを成形する。例えば、アルミナ、ムライト、ジルコニア、コージェライト、窒化珪素、窒化アルミニウム、セラミックガラス、及びガラスよりなる群から選ばれる少なくとも一種の材料に、上述した焼結助剤や、ブチラール系樹脂やセルロース系樹脂等のバインダ、DOPやDBP等の可塑剤、トルエンやブタジエン等の有機溶媒等を加え、アルミナ製ポット及びアルミナ玉石を用いて十分に混合してグリーンシート製作用のスラリーを作製する。また、これらの材料を、モノボールによりボールミル混合して作製してもよい。
- [0056] 次に、得られたグリーンシート製作用のスラリーを、減圧下で攪拌して脱泡し、さらに所定の粘度となるように調整する。このように調整したグリーンシート製作用のスラリ

一をドクターブレード法等のテープ成形法によってテープ状に成形して未焼成セラミック成形体を形成する。

- [0057] 一方、得られた未焼成セラミック成形体の一方の表面に配設する導電膜を形成するための導体ペーストを形成する。この導体ペーストは、例えば、銀粉末にバインダ及びテルピネオール等の溶剤を加え、トリロールミルを用いて十分に混練して形成することができる。
- [0058] このようにして形成した導体ペーストを、未焼成セラミック成形体の表面にスクリーン印刷等を用いて印刷して、所定の形状の導電膜を形成し、図7に示す、導電膜配設未焼成セラミック成形体31を作製する。導電膜配設未焼成セラミック成形体31の一の方向の両端部には、後に切断除去される切断代Cを有している。また、導電膜は、未焼成セラミック成形体の表面の中央部を中心にほぼ全体を覆い、切断代Cを有さない側の両端部付近は、その幅方向(上記、一の方向)の中央部に四角形状に配設されている。そして、上記四角形状の導電膜の一方が、中央部を中心にほぼ全体を覆っている導電膜と連続して形成されている。ここで、図7は、本発明のプラズマ発生電極の一の実施の形態を製造する過程を模式的に示した斜視図である。
- [0059] そして、図7に示すように、導電膜配設未焼成セラミック成形体31の、導電膜が配設されている側の表面に、上述の導電膜配設未焼成セラミック成形体31を作製した方法と同様の方法で作製し、上記両端部の四角形状の導電膜だけを有する未焼成セラミック成形体32を配設して、2つの未焼成セラミック成形体で導電膜を挟持した原単位電極33を形成する。未焼成セラミック成形体32を配設する際には、温度:100℃、圧力:10MPaで押圧しながら配設することが好ましい。未焼成セラミック成形体32の外形は、導電膜配設未焼成セラミック成形体31の外形とほぼ同一である。得られた原単位電極33は、後に切断除去される切断代Cを有している。
- [0060] 次に、図7に示すように、得られた原単位電極33の一の表面側に、その外形が原単位電極33とほぼ同一であるとともに厚さが、基本ユニット1(図1(a)、図1(b)参照)に形成されたときの突条13(図1(a)、図1(b)参照)の厚さと同一で、かつ、その突条の配設方向と平行な一辺が突条13(図1(a)、図1(b)参照)の長さより若干長く、その突条の配設方向と垂直な一辺が突条13(図1(a)、図1(b)参照)の配設間隔と同



一の形状の複数の貫通孔34が、形成された板状の突条形成用枠体35を配設する。突条形成用枠体35は、所定の形状にナイフカットで切断する。突条形成用枠体35の原単位電極33の上記四角形状の導電膜と重なる位置に、同様に四角形状の導電膜を配設している。これら、両端部に形成される四角形状の導電膜は四角形である必要はなく、円形、楕円形、多角形、その他不定形状であってもよい。上述した貫通孔34の突条の配設方向と平行な一辺は、突条13(図1(a)、図1(b)参照)の長さと同じであってもよい。突条形成用枠体35は、貫通孔34の突条の配設方向と垂直な両端側に切断代Cを有する。突条形成用枠体35を配設する際には、温度:100℃、圧力:10MPaで押圧しながら配設することが好ましい。

[0061] 原単位電極33及び突条形成用枠体35のそれぞれの切断代Cを有さない側の両端部に、上記四角形状の導電膜と接触するように導通用貫通孔(第一の導通用貫通孔36、第二の導通用貫通孔37)を形成する。

[0062] 次に、上述のようにして得られた、突条形成用枠体35を配設した原単位電極33と同一のものを作製し、図7に示すように、導電膜配設未焼成セラミック成形体31の電極端子38の向きが互いに反対側を向くようにして、2つの突条形成用枠体35を配設した原単位電極33を積層する。これにより、切断代Cを有する焼成前の基本ユニットが形成される。積層する際には、温度:100℃、圧力:10MPaで押圧しながら行うことが好ましい。本実施の形態では、電極端子38の向きが互いに反対側を向くように、導電膜配設未焼成セラミック成形体31を配設しているが、電極端子38が重ならないようにしながら、同じ側を向くようにして、導電膜配設未焼成セラミック成形体31を配設してもよい。

[0063] 次に、得られた切断代Cを有する焼成前の基本ユニットを、例えば、3段階層的に積層することにより、切断代Cを有する焼成前の電極ユニットを形成する。基本ユニットの積層数は3段に限られず、目的に応じて何段積層してもよい。積層する際には、温度:100℃、圧力:10MPaで押圧しながら行うことが好ましい。このように、切断代Cを有する焼成前の基本ユニットを予め作製しておき、それを必要に応じて積層することにより、焼成によりプラズマ発生電極を作製したときに、基本ユニット間の接続状態が、基本ユニット内のセラミック成形体の接続状態と比較すると、若干の柔軟性を

有するようになるため、熱応力による歪みが発生しても、基本ユニット間で緩衝されて破損を防止することができる。また、基本ユニットを予め作製しておき、それを積層させて作製することができるため、部品の組み付けも煩雑とならず生産性を向上させることができる。

- [0064] 積層した後に、原単位電極33及び突条形成用枠体35のそれぞれの切断代Cを、原単位電極33の位置の表面に対してほぼ垂直な平面で切断して除去する。これにより、突条形成用枠体35の貫通孔34の上記突条の配設方向と垂直な方向の両端部が開放され、図1(a)、図1(b)に示す基本ユニット1の、突条13及び突条13の配設方向Dの両端が開放された複数の空間Vが形成され、単位電極2及び基本ユニット1の形状となる。原単位電極33及び突条形成用枠体35のそれぞれの切断代Cとなる範囲は、その切断代Cを切断除去したときに、突条形成用枠体35の貫通孔34の突条の配設方向と垂直な方向の両端部が開放されるような範囲に形成される。
- [0065] 次に、得られた焼成前の電極ユニットを焼成して、図3に示す、基本ユニット1の複数の、階層的に積層されて、突条13の厚さに相当する間隔を隔てるとともに、単位電極2及び空間Vが立体的に配列された電極ユニット5を作製し、プラズマ発生電極100を得ることができる。
- [0066] このように、本実施の形態のプラズマ発生電極は、図1(a)、図1(b)に示す、単位電極2、及び突条13の配設方向Dの両端が開放された複数の空間Vが、単位電極2の外形に切断代C(図7参照)を加えた形状の原単位電極33(図7参照)の一の表面側に、その外形が原単位電極33(図7参照)とほぼ同一であるとともに厚さが突条13と同一で、かつその突条の配設方向と平行な一辺が突条13の長さと同じ又は長く、その突条の配設方向と垂直な一辺が突条13の配設間隔と同一の形状の複数の貫通孔34(図7参照)が形成された板状の突条形成用枠体35(図7参照)を配設した状態で、原単位電極33(図7参照)及び突条形成用枠体35(図7参照)を、空間Vの両端となる位置で、原単位電極33(図7参照)の一の表面に対しほぼ垂直な平面で切断することによって形成されることが好ましい。
- [0067] 本実施の形態のプラズマ発生電極は以下に示す他の方法により製造してもよい。まず、図8に示す、板状のセラミック体42に複数本の突条43を略平行に配設した、

突条配設セラミック体41を押出成形により形成し、端面部分に端面導電膜47を配設する。そして、図9に示す、導電膜配設セラミック体46を構成する板状のセラミック体44を押出成形により形成する。突条配設セラミック体41及び板状のセラミック体44の作製方法としては、例えば、アルミナ、ムライト、ジルコニア、コージェライト、ムライト、チタン-バリウム系酸化物、マグネシウム-カルシウム-チタン系酸化物、バリウム-チタン-亜鉛系酸化物、窒化珪素、窒化アルミニウム、セラミックガラス、及びガラスよりなる群から選ばれる少なくとも一種の材料に、焼結助剤や、メチルセルロース等の成形助剤や、界面活性剤と水を加えて、混練し、土練機で棒状のホケを得た後、プランジャー方式の押出機で押出成形することにより図8に示す突条配設セラミック体41及び図9に示す板状のセラミック成形体44を得ることができる。

[0068] 次に、図9に示すように、導電膜45を、例えば、スクリーン印刷法で印刷することにより板状のセラミック体44に配設する。導電膜45の材質、導電膜45をセラミック体44に配設する方法等の条件は、上述の本実施の形態のプラズマ発生電極の製造方法の場合と同様にすることが好ましい。

[0069] 図9に示す板状セラミック体44の片側に、導電膜を印刷した後に、例えば、成形材料と同じ組成のペーストを塗布して、突条配設セラミック体41を重ねて、一体の基本ユニットを得ることができる。基本ユニットをさらに成形材料と同じ組成のペーストを塗布して、複数段重ねた後に、乾燥、焼成を行い、一体型の積層された電極ユニットを得ることができ、これを本実施の形態のプラズマ発生電極とすることができる。基本ユニットを乾燥させた後に、成形体と同じ組成のペーストを塗布して、再度乾燥して、焼成しても一体型の積層された電極ユニットは得ることができる。

[0070] 次に、本発明のプラズマ反応器の一の実施の形態について説明する。図10(a)、図10(b)は、本発明のプラズマ反応器の一の実施の形態を模式的に示し、図10(a)は、被処理流体が通過する方向を含み、単位電極に垂直な平面で切断した断面図であり、図10(b)は、図10(a)に示す被処理流体が通過する方向に垂直なB-B'面で切断した断面図である。図10(a)及び図10(b)に示すように、本実施の形態のプラズマ反応器51は、図3に示したような本発明のプラズマ発生電極の一の実施の形態(プラズマ発生電極100)を備えてなるものである。具体的には、本実施の形態の

プラズマ反応器51は、プラズマ発生電極100と、プラズマ発生電極100を、それを構成する複数の単位電極2間に立体的に配列された空間V内に所定の成分を含有するガス(被処理流体)が導入され得る状態で収納したケース体52とを備えている。このケース体52は、被処理流体が流入する流入口53と、流入した被処理流体が単位電極2間を通過して処理された処理流体を流出する流出口54とを有している。このように構成された本実施の形態のプラズマ反応器51は、空間V内に所定の成分を含有するガスが導入されたときに、空間V内に発生させたプラズマによりガス中の所定の成分を反応させることができる。

- [0071] 本実施の形態のプラズマ反応器51は、図3に示したプラズマ発生電極100を備えてなることから、均一かつ安定なプラズマを低電力で発生させることができる。
- [0072] 本実施の形態のプラズマ反応器51において、プラズマ発生電極100を配設するときには、破損を防止するため、ケース体52とプラズマ発生電極100との間に絶縁性で耐熱性の緩衝材を介在させることが好ましい。なお、図10においては、説明上、基本ユニット1が3段積層された状態を示しているが、基本ユニット1を積層する数はこれに限定されることはない。
- [0073] 本実施の形態に用いられるケース体52の材料としては、特に制限はないが、例えば、優れた導電性を有するとともに、軽量かつ安価であり、熱膨張による変形の少ないフェライト系ステンレス等であることが好ましい。
- [0074] このように構成されたプラズマ反応器51は、例えば、自動車の排気系中に設置して用いることができ、排気ガスを単位電極2間に形成される空間V内に発生させたプラズマの中を通過させて、排気ガスに含まれる上記所定の成分である煤や窒素酸化物等の有害物質を反応させて無害な気体として外部に排出することができる。
- [0075] 複数の基本ユニット1を積層したときには、積層した基本ユニット1の相互間においてもプラズマが発生する。具体的には、例えば、一の基本ユニット1を構成する上側単位電極と、対向配置された下側単位電極との間に放電を生ずるだけでなく、この上側単位電極と、隣接する他の基本ユニット1を構成する下側単位電極との間にも放電を起こすことが可能な構成とし、積層したプラズマ発生電極1の相互間にもプラズマを発生させることができる。

[0076] また、図示は省略するが、本実施の形態のプラズマ反応器においては、プラズマ発生電極に電圧を印加するための電源をさらに備えていてもよい。この電源については、プラズマを有効に発生させることができるような電気を供給することができるものであれば従来公知の電源を用いることができる。

[0077] また、本実施の形態のプラズマ反応器においては、上述したように電源を備えた構成とせずに、外部の電源から電流を供給するような構成としてもよい。

[0078] 本実施の形態に用いられるプラズマ発生電極に供給する電流については、発生させるプラズマの強度によって適宜選択して決定することができる。例えば、プラズマ反応器を自動車の排気系中に設置する場合には、プラズマ発生電極に供給する電流が、電圧が1kV以上の直流電流、ピーク電圧が1kV以上かつ1秒当りのパルス数が100以上(100Hz以上)であるパルス電流、ピーク電圧が1kV以上かつ周波数が100以上(100Hz以上)である交流電流、又はこれらのいずれか2つを重畳してなる電流であることが好ましい。このように構成することによって、効率よくプラズマを発生させることができる。

[0079] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0080] (実施例1)

図3に示す単位電極2(アルミナ誘電体電極)を6段積層したユニット(6段電極ユニット)を作製した。一段の電極大きさは $50 \times 100 \times 1\text{mm}$ で、内部の導電膜(電極)はタングステンペーストを $40 \times 80\text{mm}$ の広さに、厚さ $10\mu\text{m}$ で印刷した。導電膜には、直径3mmで間隔5mmの導電膜貫通孔を、それぞれの中心が正三角形の頂点に位置するように規則的に配列した。幅2mmで高さ1mmの突条を18mm間隔で設けた。電極両端には幅8mmで高さ1mmの突条を設け、中央部に直径3mmの導通用貫通孔を造った。導通用貫通孔内部にはタングステンペーストとその上部にニッケルメッキで導電膜を付けた。

[0081] 厚さ12mmの6段電極ユニット10個を積み重ね、金属枠で固定した後、断熱マットで外周を保持して、SUS430で作製した円筒状の金属容器に装填し、プラズマ反応器を得た。

[0082] バーナースポーリング装置にプラズマ反応器を取り付け、100℃-600℃間加熱・冷却試験(バーナースポーリング試験)を行った。1000サイクルの試験後に、金属容器内部の6段電極ユニットを観察したが、破損等は観察されなかった。

[0083] ここでバーナースポーリング装置としては、ガスバーナーから出る高温の燃焼ガスと冷却ガスを交互にプラズマ反応器に送風可能な装置を使用した。

[0084] 実施例1のプラズマ反応器を、30G、200Hzの振動試験を行った。100時間の試験後に、内部の6段電極ユニットを観察したが、破損等は認められなかった。

[0085] (比較例1)

一段の単位電極(誘電体電極)の構造は実施例1と同じで、60枚を間隔1mmで積層し、一体型で焼成した電極ユニットを作製し、SUS430で作製した円筒状の金属容器に装填し、プラズマ反応器を得た。実施例1と同じバーナースポーリング試験を行った。1回の100-600℃間加熱・冷却で、電極ユニットは破損した。

[0086] (比較例2)

50×100×1mmの電極60枚と電極平板の両端に幅8mmで厚さ1mmのアルミナスペーサをはさんで積み重ね、金属枠で固定して、電極ユニットを作製し、SUS430で作製した円筒状の金属容器に装填し、プラズマ反応器を得た。

[0087] 上記、振動試験を行ったが、1時間で電極ユニットの破損が認められた。

[0088] (実施例2)

図8に示す規則的な突条を持つシートを押出し成形で作製した。平板部の厚さは、焼成後に0.25mmとなる寸法で、平板部に規則的に配設されている突条の突条高さは焼成後に0.75mm、突条幅は焼成後に0.5mm、突条間隔は焼成後に5mmとなるように設定した。両端の突条は、焼成後に幅5mmとなるように設定し、押出シート幅の全長は焼成後に70mmとなる寸法で作製した。原料は純度93%アルミナを用いた。押出成形助剤であるメチルセルロースを5%、表面活性剤と水を加えて、混練、押出を行った。押出シートを突条の長手方向に焼成後に60mmとなる幅で、シートを切断して、大気中1100℃で仮焼し、図8に示す形状の突条配設セラミック体を得た。

[0089] 同じ押出成形材料で、図9に示す板状のセラミック体を得た。焼成後に厚さ0.25mm

m、幅70mmとなるような寸法設定をした板状シートを押出した。焼成後に幅60mmとなるように切断し、大気中1100℃で仮焼し、図9に示す板状のセラミック体を得た。

[0090] 焼成後の導電膜が58×60mmとなるように厚さ10  $\mu$  mでスクリーン印刷法で片側面に印刷した。突条配設セラミック体と導体膜印刷した板状のセラミック体を交互に5枚重ねて、一体型の成形体を得た。両側面に同じ導電膜を印刷したのち、 $N_2-H_2$ 還元雰囲気中で焼成を行った。5段の一体型積層電極ユニット(プラズマ発生電極)を得た。5段ユニットを7段重ねて、金属枠で固定した後、断熱マットで外周を保持して、SUS430で作製した筒状の金属容器に装填し、プラズマ反応器を得た。

[0091] サイリスタ素子を用いたパルス電源をプラズマ反応器に接続して、放電性能を評価した。8kV、2kppsで80mJ/パルスのエネルギー注入で、均一なバリア放電が全段で得られた。250℃で2g/h量の煤を流した結果、60%が酸化浄化された。200℃でNO200ppmを含む排ガスモデルガスを流したが、反応器後段でNO量は60ppmであった。

#### 産業上の利用可能性

[0092] 本発明のプラズマ発生電極及びプラズマ反応器は、エンジン排ガスや各種の焼却炉排ガスから、それらに含有される、 $NO_x$ 、カーボン微粒子、HC、CO等の有害成分を除去し、外部に排出されるこれらの排ガスを清浄化するために利用することができる。そして、均一かつ安定なプラズマを発生させることが可能であるため、効率的に排ガスの有害成分を除去することが可能であり、耐熱性に優れているため高温で長時間使用することが可能である。

## 請求の範囲

- [1]      少なくとも一対の単位電極が所定間隔を隔てて配設されてなり、これらの単位電極間に電圧を印加することによってプラズマを発生させることが可能なプラズマ発生電極であって、
- 前記一対の単位電極のそれぞれが、誘電体となる板状のセラミック体と、前記セラミック体の内部に配設された導電膜から形成されるとともに、それぞれの一の表面に、所定パターンで配設された所定厚さの複数の突条を有し、
- 前記一対の単位電極のうち的一方の単位電極(下側単位電極)の、前記一の表面及びそこに配設された前記突条の表面と、他方の単位電極(上側単位電極)の裏面とによって、前記突条の配設方向の両端が開放された複数の空間を形成した状態で、前記一対の単位電極(上側単位電極及び下側単位電極)が、前記突条の厚さに相当する間隔を隔てて階層的に積層されて、一つの基本ユニットを構成し、さらに、
- 前記基本ユニットの複数の、階層的に積層されて、前記突条の厚さに相当する間隔を隔てるとともに、前記単位電極及び前記空間が立体的に配列された電極ユニットを構成し、
- 前記電極ユニットを構成する前記単位電極間に電圧を印加することによって、立体的に配列された前記空間内にプラズマを発生させることが可能なプラズマ発生電極。
- [2]      前記単位電極及び前記突条の配設方向の両端が開放された前記複数の空間が、前記単位電極の外形に切断代を加えた形状の原単位電極の一の表面側に、その外形が前記原単位電極とほぼ同一であるとともに厚さが前記突条と同一で、かつ前記突条の配設方向と平行な一边が前記突条の長さと同じ又は長く、前記突条の配設方向と垂直な一边が前記突条の配設間隔と同じの形状の複数の貫通孔が形成された板状の突条形成用枠体を配設した状態で、前記原単位電極及び前記突条形成用枠体を、前記空間の前記両端となる位置で、前記原単位電極の一の表面に対しほぼ垂直な平面で切断することによって形成されてなる請求項1に記載のプラズマ発生電極。
- [3]      前記基本ユニットが、その上面の前記突条の配設領域以外の領域から前記上側単



位電極及び前記下側単位電極に配設された前記導電膜のいずれかの少なくとも一部にそれぞれ接触した状態で上下方向に貫通する第一の導通用貫通孔及び第二の導通用貫通孔を有してなり、

前記第一の導通用貫通孔及び前記第二の導通用貫通孔、並びに前記導電膜のそれぞれを経由して、前記基本ユニットの前記上面から下面までの電氣的な導通が可能である請求項1又は2に記載のプラズマ発生電極。

- [4] 前記基本ユニットが、前記第一の導通用貫通孔及び前記第二の導通用貫通孔のそれぞれの内壁に配設された導電膜(第一の貫通孔導電膜及び第二の貫通孔導電膜)を有してなり、前記第一の貫通孔導電膜及び前記第二の貫通孔導電膜と、前記上側単位電極及び前記下側単位電極に配設された前記導電膜とがそれぞれ接触することによって、前記基本ユニットの前記上面から下面までの電氣的な導通を可能としている請求項3に記載のプラズマ発生電極。

- [5] 前記基本ユニットを構成する前記上側単位電極及び前記下側単位電極に配設された前記導電膜が、前記基本ユニットの、前記突条の配設方向と垂直な方向の両端部までそれぞれ延設されるとともに、

前記基本ユニットが、前記両端部のそれぞれの側の端面に配設された導電膜(第一の端面導電膜及び第二の端面導電膜)を有してなり、前記第一の端面導電膜及び前記第二の端面導電膜と、前記上側単位電極及び前記下側単位電極に配設された前記導電膜とがそれぞれ接触することによって、前記基本ユニットの前記上面から下面までの電氣的な導通を可能としている請求項1又は2に記載のプラズマ発生電極。

- [6] 開口部割合が、20%以上である請求項1〜5のいずれかに記載のプラズマ発生電極。

- [7] 前記単位電極の厚さが、前記突条の厚さに相当する間隔の0.1倍〜5倍である請求項1〜6のいずれかに記載のプラズマ発生電極。

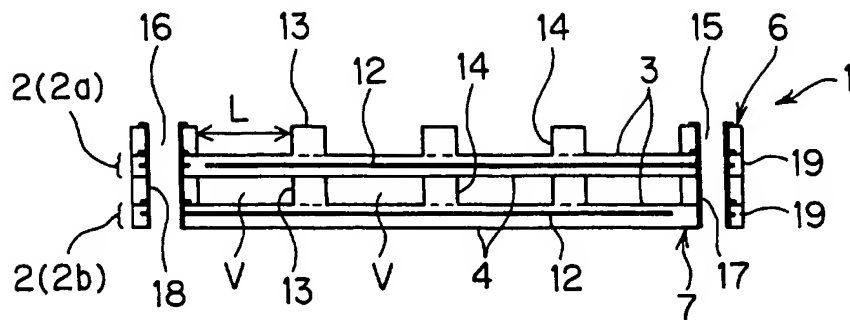
- [8] 前記突条の幅が、前記突条の厚さに相当する間隔の0.1倍〜5倍である請求項1〜7のいずれかに記載のプラズマ発生電極。

- [9] 隣り合う前記突条間の距離が、前記突条の厚さに相当する間隔の0.2倍〜20倍

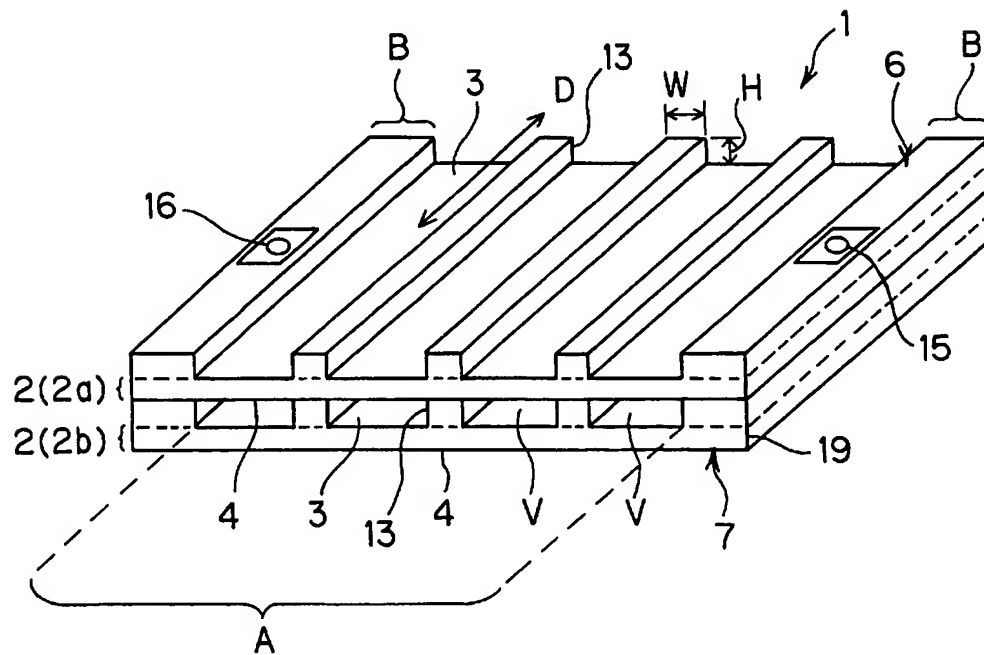
である請求項1〜8のいずれかに記載のプラズマ発生電極。

- [10] 請求項1〜9のいずれかに記載のプラズマ発生電極を備えてなり、前記プラズマ発生電極(電極ユニット)を構成する複数の前記単位電極間に立体的に配列された前記空間内に所定の成分を含有するガスが導入されたときに、前記空間内に発生させたプラズマにより前記ガス中の前記所定の成分を反応させることが可能なプラズマ反応器。

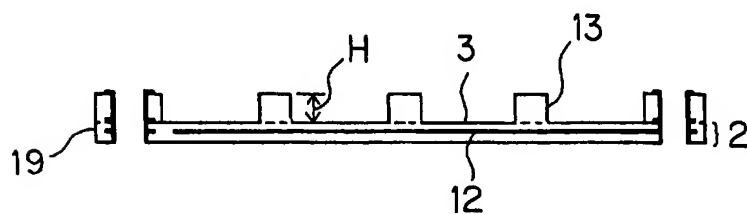
[図1(a)]



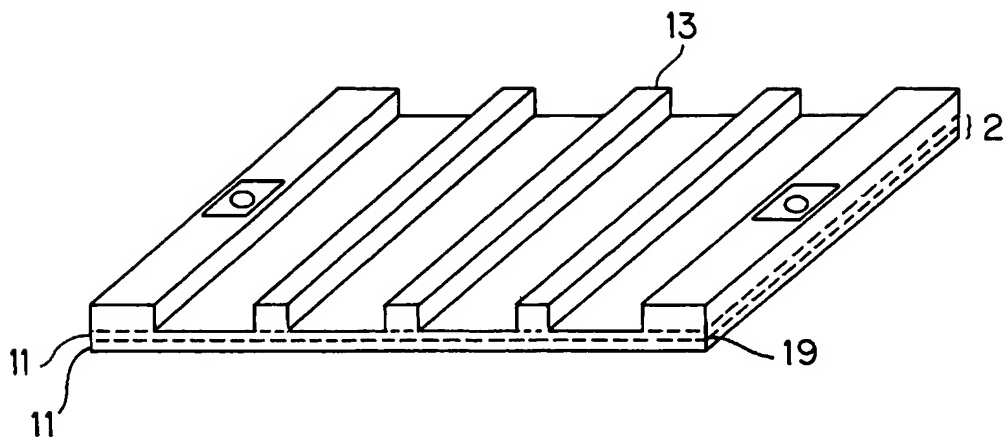
[図1(b)]



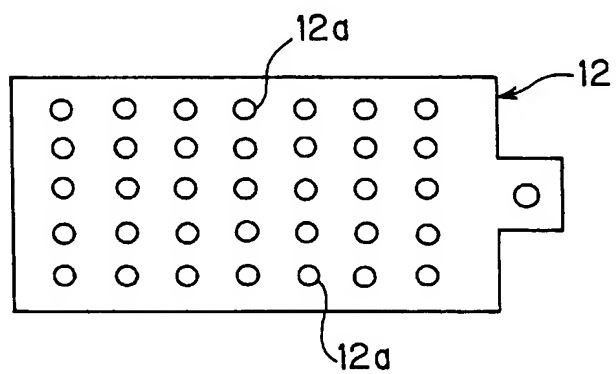
[図2(a)]



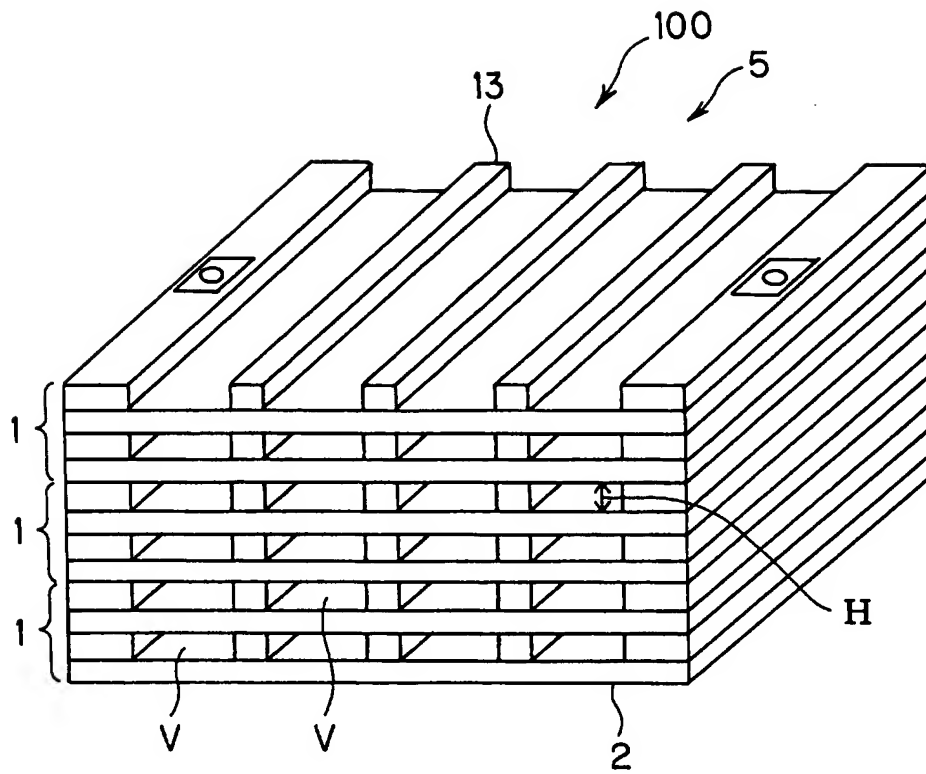
[図2(b)]



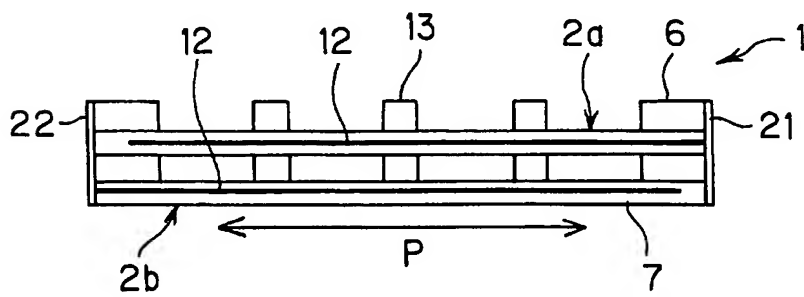
[図2(c)]



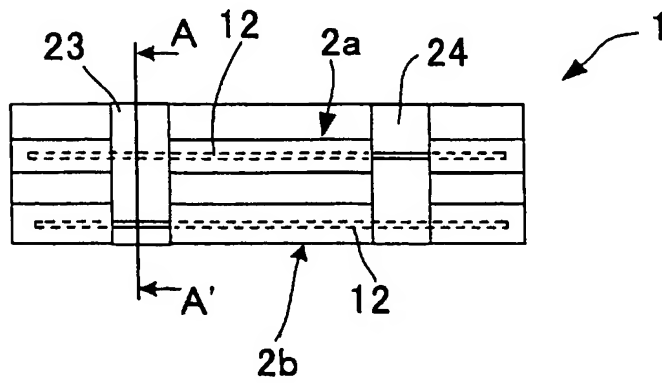
[図3]



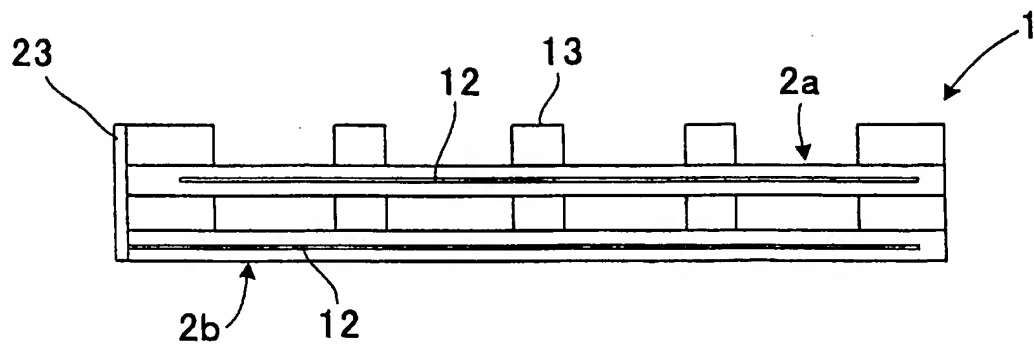
[図4]



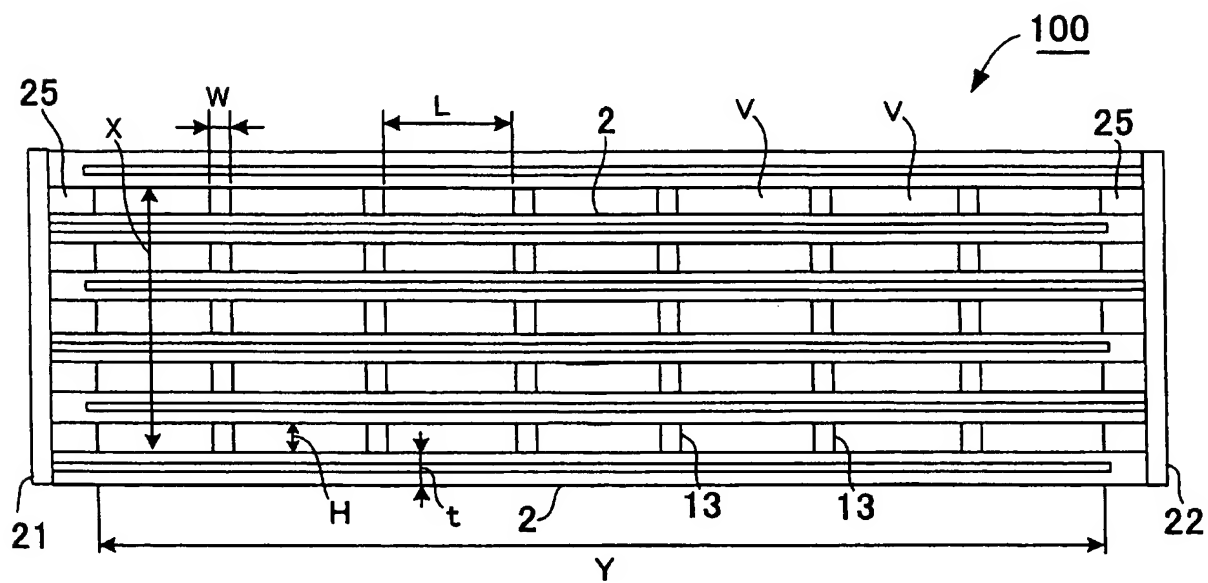
[図5(a)]



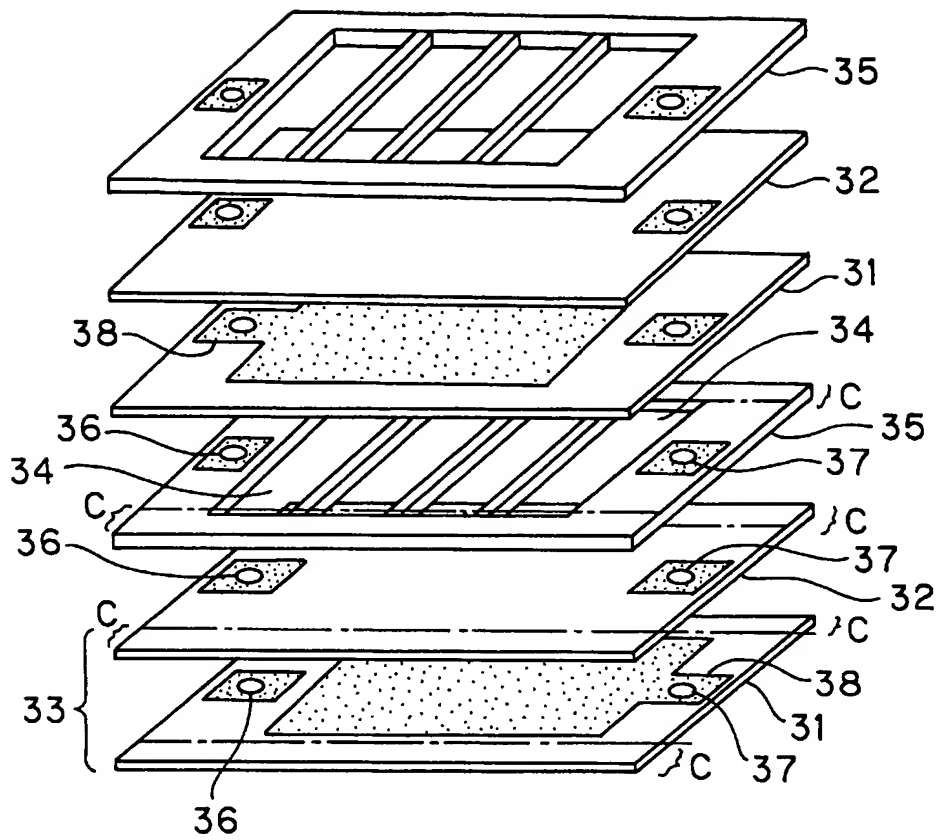
[図5(b)]



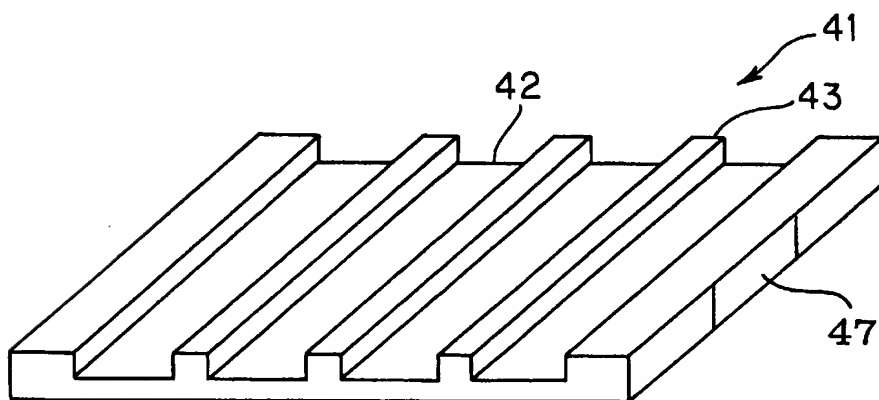
[図6]



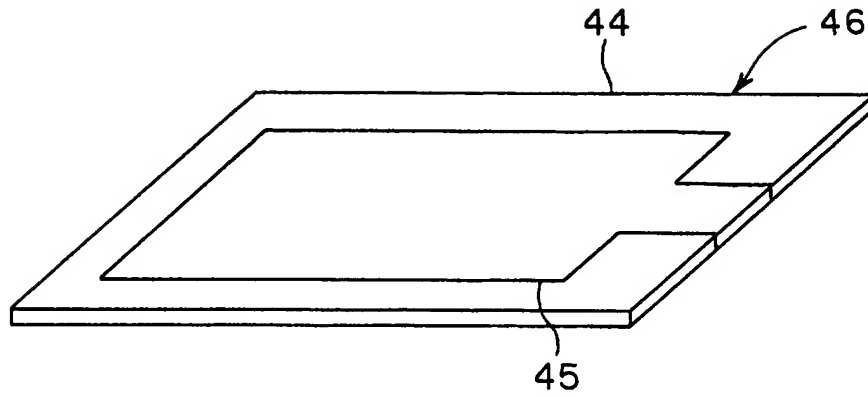
[図7]



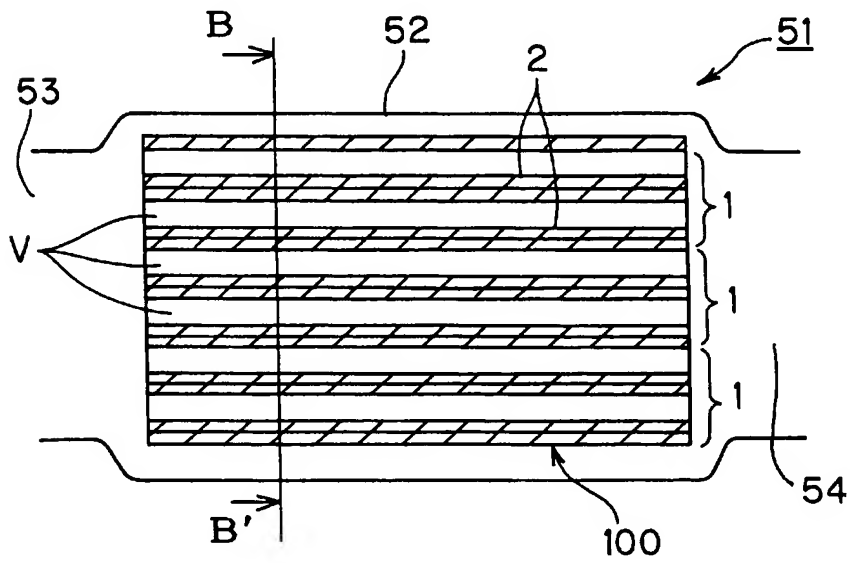
[図8]



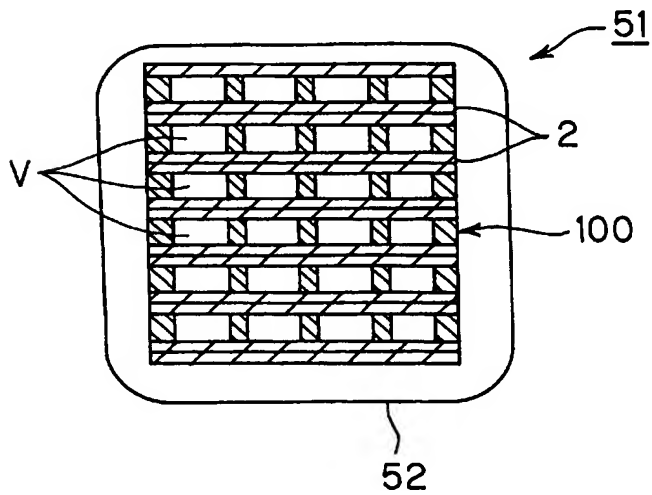
[図9]



[図10(a)]



[図10(b)]





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009014

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> F01N3/08, F01N3/02, B01D53/92, B01D53/56, B01J19/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> F01N3/08, F01N3/02, B01D53/92, B01D53/56, B01J19/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-47223 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 21 February, 1995 (21.02.95), Full text; all drawings (Family: none)	1-10
A	JP 2002-256851 A (Toyota Motor Corp.), 11 September, 2002 (11.09.02), Full text; all drawings (Family: none)	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\*

Special categories of cited documents:

"A"

document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E"

earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L"

document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O"

document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P"

document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

06 October, 2004 (06.10.04)

Date of mailing of the international search report

26 October, 2004 (26.10.04)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> F01N 3/08, F01N 3/02, B01D 53/92, B01D 53/56  
B01J 19/08

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> F01N 3/08, F01N 3/02, B01D 53/92, B01D 53/56  
B01J 19/08

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
日本国実用新案登録公報 1996-2004年  
日本国登録実用新案公報 1994-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 7-47223 A (三菱重工業株式会社), 1995. 02. 21, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2002-256851 A (トヨタ自動車株式会社), 2002. 09. 11, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-10

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

06. 10. 2004

## 国際調査報告の発送日

26.10.2004

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
亀田 貴志

3T 9719

電話番号 03-3581-1101 内線 3355